

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
4 novembre 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/094714 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : D04H 1/42,
1/58, C09J 177/06, C08K 7/14(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000941(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 16 avril 2004 (16.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/04750 16 avril 2003 (16.04.2003) FR(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ESPI-
ARD, Philippe [FR/FR]; 2, rue des Primevères, F-60270
Gouvieux (FR). DOLATKHANI, Marc [FR/FR]; 12,
avenue de la Gare, F-33610 Cestas (FR). PAGNOUX,
Anne [FR/FR]; 3, allée des Pinsons, F-33114 Le Barp
(FR). BOYER, François [FR/FR]; 17, avenue Charles de
Gaulle, F-33650 Martillac (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapportEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: MINERAL FIBRE SIZING COMPOSITION CONTAINING A CARBOXYLIC POLYACID AND A POLYAMINE,
PREPARATION METHOD THEREOF AND RESULTING PRODUCTS(54) Titre : COMPOSITION D'ENCOLLAGES DE FIBRES MINÉRALES RENFERMANT UN POLYACIDE CARBOXYLIQUE
ET UNE POLYAMINE, PROCÉDE DE PRÉPARATION, ET PRODUITS RESULTANTS(57) Abstract: The invention relates to a sizing composition which is intended to be applied to mineral fibres, such as glass or rock
fibres. The inventive composition contains at least one carboxylic polyacid and at least one polyamine. The invention also relates to
a method of preparing the aforementioned composition, to the use thereof for the sizing of mineral fibres in order to form thermal
and/or sound insulation products, and to the products thus obtained.(57) Abrégé : L'invention se rapporte à une composition d'encollage destinée à être appliquée sur des fibres minérales, notamment
de verre ou de roche, qui contient au moins un polyacide carboxylique et au moins une polyamine. Elle concerne également un
procédé de préparation de ladite composition, son utilisation pour l'encollage de fibres minérales en vue de former notamment des
produits d'isolation thermique et/ou acoustique et les produits obtenus.

WO 2004/094714 A2

Best Available Copy

COMPOSITION D'ENCOLLAGE DE FIBRES MINERALES
RENFERMANT UN POLYACIDE CARBOXYLIQUE ET UNE POLYAMINE,
PROCEDE DE PREPARATION, ET PRODUITS RESULTANTS

La présente invention se rapporte au domaine des compositions d'encollage pour fibres minérales. Elle a trait plus précisément à un encollage aqueux qui comprend un polyacide carboxylique et une polyamine, au procédé permettant sa préparation et aux produits à base de fibres minérales revêtues de cet encollage.

La plupart des produits isolants thermiques et/ou acoustiques contenant des fibres minérales nécessitent l'emploi d'un encollage qui lie les fibres et apporte la tenue mécanique adaptée à l'usage auquel on les destine. Les produits doivent en outre avoir suffisamment de cohésion et de rigidité pour résister aux diverses manipulations avant la mise en place finale.

L'encollage est appliqué sur des fibres obtenues de différentes manières selon la nature du minéral utilisé (verre, roche, ...), notamment par la technique connue du fibrage centrifuge interne ou externe. La centrifugation interne consiste à introduire la matière en fusion dans un dispositif centrifuge comprenant une multitude de petits orifices, la matière étant projetée vers la paroi périphérique du dispositif sous la forme de filaments de longueur variable. A la sortie du dispositif, les filaments sont étirés et entraînés vers un courant gazeux à haute température et à vitesse élevée vers un organe récepteur pour former une nappe de fibres réparties de manière aléatoire.

Pour assurer l'assemblage des fibres entre elles, on projette sur les fibres à la sortie du dispositif centrifuge la composition d'encollage contenant la résine thermodurcissable.

La nappe de fibres revêtues de l'encollage est ensuite traitée thermiquement à une température généralement supérieure à 100°C, pour réaliser la réticulation de la résine et obtenir ainsi un produit durci ayant les propriétés requises pour former un produit d'isolation thermique et/ou phonique, notamment une stabilité

dimensionnelle, une résistance à la traction, une reprise d'épaisseur après compression et une couleur homogène.

L'opération d'encollage doit être menée dans des conditions permettant d'obtenir une répartition homogène de l'encollage sur les fibres. Notamment, il
5 convient d'éviter la formation de mèches de fibres entourées d'une gangue, dispersées au sein de fibres non liées susceptibles de se casser facilement et donc de générer des poussières. Cette opération vise à obtenir que les fibres soient liées entre elles par des points de jonction suffisamment résistants pour assurer une
10 bonne cohésion et faire en sorte que le produit ne se déchire pas à l'usage. La cohésion doit néanmoins ne pas être trop élevée afin que la liaison reste souple et que le produit final garde une certaine aptitude à la déformation. En particulier, les jonctions entre les fibres doivent permettre d'obtenir un réseau suffisamment stable et rigide pour résister à la compression imposée pour le stockage et le transport, et satisfaire les spécifications annoncées par le fournisseur au moment de la pose.

15 Dans les conditions du procédé, l'encollage est comme indiqué précédemment pulvérisé sur les fibres en cours de formation. Par conséquent, l'encollage doit présenter une faible viscosité à l'état non réticulé et tendre rapidement vers un état plus visqueux avant de donner un réseau polymérique sous l'action de la chaleur. Si la viscosité à l'état non réticulé est trop élevée, l'encollage a tendance à être collant
20 et risque de former des dépôts sur les organes récepteurs lors du traitement thermique de la nappe de fibres.

De nombreux polymères thermoréticulables connus sont aptes à satisfaire les conditions exposées ci-dessus. Cependant, en matière d'isolation, l'essentiel du marché est représenté par des produits de consommation courante pour lesquels le
25 prix est déterminant. Pour ces raisons, des polymères thermoréticulables tels que les polyuréthanes et les époxy à coût élevé ne sont pas actuellement retenus pour une exploitation industrielle même s'ils s'avèrent techniquement acceptables.

Les polymères thermodurcissables les plus utilisés dans les encollages se présentent sous la forme de résines du type phénoplaste (phénol-formol) ou
30 aminoplaste (mélamine-formol ou urée-formol). Dans l'encollage, la résine est généralement associée à de l'eau en tant qu'agent de dilution, de l'urée qui sert à diminuer le taux de formaldéhyde libre et agit aussi comme liant, et divers additifs tels que de l'huile, de l'ammoniaque, des colorants et éventuellement des charges.

Les encollages contenant de telles résines ne donnent pas entière satisfaction car ils sont susceptibles de générer des gaz indésirables, notamment du formaldéhyde, de l'isocyanate de méthyle (MIC) et/ou de l'acide isocyanique (ICA), lorsqu'ils sont portés à plus de 150°C lors de l'étape de réticulation pour former le produit, voire jusqu'à 700°C dans certaines utilisations telles que les fours ménagers.

Diverses solutions ont été proposées pour réduire les émissions indésirables.

Un premier moyen consiste à utiliser des encollages minéraux, par exemple contenant du phosphate d'aluminium. Cependant, si ces encollages s'avèrent satisfaisants pour une température atteignant 500°C, voire 700°C, ils présentent d'autres inconvénients : sensibles à l'humidité, ils ont tendance à gonfler au cours du stockage et à délaminer ce qui augmente les risques d'arrachement de portions du produit lors des manipulations.

Un autre moyen de limiter les émissions indésirables est fondé sur l'utilisation d'encollages à base de résines organiques autres que les résines phénol-formol.

Il a été notamment proposé de former des produits à base de fibres minérales au moyen d'un encollage comprenant un polyacide carboxylique et un polyol, de préférence associé à un catalyseur du type sel de métal alcalin d'acide organique phosphoré (voir EP-A- 0 990 727, EP-A- 0 990 728 et EP-A- 0 990 729). Le polyacide carboxylique est un oligomère ou un polymère ayant de préférence une masse inférieure à 10 000 contenant plus d'un groupe carboxylique et le polyol contient au moins deux groupes hydroxyles. Les exemples utilisent un poly(acide acrylique) et la triéthanolamine.

Dans WO-A-93/36368, il est décrit des fibres minérales réticulées au moyen d'un encollage comprenant un ou plusieurs composés renfermant une fonction carboxylique et/ou une fonction β -hydroxyalkylamide. Les exemples de réalisation procèdent par réaction d'anhydride d'acide carboxylique et de diéthanolamine ou de triéthanolamine.

Il est connu de EP-A-1 164 163 un procédé de fabrication de laine de verre qui comprend une étape consistant à faire réagir un encollage renfermant soit un acide carboxylique et une alcanolamine, soit une résine préalablement synthétisée à partir d'un acide carboxylique et d'une alcanolamine, et un polymère contenant un groupe carboxylique.

Dans EP-A-1 170 265, il a été proposé de préparer des encollages en deux étapes consistant à mélanger un anhydride et une amine dans des conditions réactives jusqu'à ce que l'anhydride soit substantiellement solubilisé dans l'amine et/ou ait réagi avec elle, puis à ajouter de l'eau et terminer la réaction.

5 Enfin, dans EP-A-1 086 932, on propose un encollage pour de la laine minérale qui contient une résine comprenant le produit de réaction non polymérique d'une amine avec un premier anhydride et un deuxième anhydride différent du premier.

Bien que satisfaisants au regard de l'émission de gaz indésirables, les encollages précités restent malgré tout moins performants que ceux renfermant les
10 résines classiques phénol-formol. Si les encollages à base de polyacryliques et de β -hydroxyalkylamide conduisent à de bonnes propriétés mécaniques avant vieillissement, ces dernières se dégradent fortement lorsque le produit est exposé à une température supérieure à 40°C en atmosphère fortement humide.

De plus, la réticulation des encollages à base de polyacryliques en général
15 commence à une température de l'ordre de 180°C et elle n'atteint le stade final que si on allonge la durée de traitement à cette température ou qu'on élève la température jusqu'à environ 240°C. Comparativement aux encollages à base de résine phénol-formol, ces conditions sont plus contraignantes et plus coûteuses car elles imposent d'augmenter la longueur des étuves et/ou d'utiliser des moyens de
20 chauffage plus puissants. Les polyacryliques ont aussi tendance à raidir les fibres dans la nappe avant la réticulation avec pour conséquence un rapprochement plus difficile des fibres entre elles et des points de collage moins nombreux.

Il convient de noter encore que les encollages à base de polyesters sont plus
25 difficiles à mettre en œuvre parce qu'ils forment des mèches collantes sur les dispositifs de convoyage de la nappe.

Il existe un besoin de disposer de compositions d'encollage présentant un faible niveau d'émission en gaz indésirables afin de satisfaire au mieux les exigences en matière d'environnement, et qui conservent les caractéristiques propres aux compositions d'encollage, notamment sont aptes à réticuler dans les conditions
30 habituelles.

La présente invention vise à pallier les inconvénients précités en fournissant une nouvelle composition d'encollage apte à revêtir des fibres minérales pour former notamment des produits d'isolation thermique et/ou acoustique.

Elle a également pour objet de fournir un procédé de préparation de ladite composition qui permet d'obtenir un encollage avantageux, plus performant ou moins coûteux.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ladite composition pour
5 encoller des fibres minérales en vue de former des produits isolants thermiques et/ou acoustiques et les produits ainsi obtenus.

La composition d'encollage selon l'invention destinée à être appliquée sur des fibres minérales est caractérisée en ce qu'elle contient au moins un polyacide carboxylique et au moins une polyamine.

10 Le polyacide carboxylique conforme à l'invention a une fonctionnalité, exprimée par le nombre de groupes carboxyliques susceptibles de réagir avec la polyamine, égale ou supérieure à 2, de préférence inférieure à 5000, avantageusement inférieure à 2000, voire inférieure à 500.

De manière préférée, la masse moléculaire du polyacide carboxylique varie de
15 50 à 10^5 g/mol et de préférence est inférieure à 10^4 g/mol. Le maintien de la masse moléculaire dans les limites indiquées permet de ne pas trop accroître la rigidité du produit final réticulé.

A titre d'exemple de polyacides carboxyliques de faible masse moléculaire, on peut citer les acides carboxyliques de fonctionnalité égale à 2 tels que l'acide
20 succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide tartrique, l'acide phtalique et l'acide tétrahydrophtalique, les acides carboxyliques de fonctionnalité égale à 3 tels que l'acide citrique et l'acide triméllitique, et les acides carboxyliques de fonctionnalité égale à 4 tels que l'acide butan-1,2,3,4-tétraoïque (BTCA).

25 Les polyacides carboxyliques de masse moléculaire plus élevée peuvent notamment être choisis parmi les oligomères et les polymères obtenus par homopolymérisation d'acides insaturés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide isocrotonique, l'acide maléique, l'acide cinnamique, l'acide 2-méthylmaléique, l'acide itaconique, l'acide 2-méthylitaconique
30 et l'acide α,β -méthylèneglutarique. Le polyacide carboxylique peut également être obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs des monomères précités et d'un ou plusieurs autres monomères insaturés, hydrophile(s) et/ou hydrophobe(s), par exemple sélectionné(s) parmi les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le

butylène, l'isobutylène, le styrène et ses dérivés, et les macromonomères (oligomères contenant une ou plusieurs fonctions insaturées réactives) présentant une insaturation terminale.

Les polyacides carboxyliques précités, qu'ils soient sous forme de monomère, d'oligomère ou de polymère, peuvent être obtenus de manière connue à partir des acides précités ou des anhydrides correspondants lorsqu'ils existent. A titre d'exemple, on peut citer l'anhydride succinique, l'anhydride glutarique, l'anhydride phtalique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride triméllitique, l'anhydride maléique et l'anhydride méthacrylique.

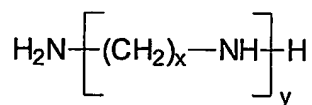
De préférence, le polyacide carboxylique est choisi parmi l'acide citrique ou tartrique, l'acide butan-1,2,3,4-tétraoïque (BTCA), les polyacryliques tels que les poly(acide acrylique), les copolymères d'éthylène et d'acide acrylique et les copolymères d'acide acrylique et d'acide maléique. De manière particulièrement préférée, on choisit l'acide tartrique, le BTCA, les poly(acide acrylique) et les copolymères d'acide acrylique et d'acide maléique.

La polyamine conforme à l'invention a une fonctionnalité, exprimée par le nombre de fonctions amines, qui est égale ou supérieure à 2, de préférence inférieure à 200. De manière avantageuse, ces fonctions sont des fonctions amines primaires et/ou secondaires.

La polyamine peut être choisie dans une large gamme de polyamines, par exemple aliphatiques à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, notamment N et/ou O, et aromatiques. A titre d'exemples, on peut citer le 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane et la m-xylène- α,α' -diamine.

De préférence, la polyamine a une masse moléculaire inférieure à 1000 g/mol et de mieux encore inférieure à 500 g/mol.

Les polyamines répondant à la formule générale suivante s'avèrent particulièrement intéressantes :



dans laquelle

x varie de 2 à 10, de préférence 2 à 4

y varie de 1 à 10.

Avantageusement, on utilise la diéthylènetriamine (DETA), la triéthylènetétramine (TETA) et la tétraéthylènepentamine (TEPA).

Parmi les polyamines de masse moléculaire plus élevée, on peut citer les
5 polyéthylèneimines, les poly(aminostyrène) et les produits de dégradation de la chitine en milieu basique (chitosanes).

Certaines polyamines peuvent se révéler très peu solubles dans l'eau. Pour éviter d'avoir à utiliser la polyamine sous la forme d'une solution fortement diluée et donc d'avoir à manipuler et à stocker d'importantes quantités d'eau, il est avantageux
10 de la transformer au moins partiellement en un sel plus soluble. Pour cela, on solubilise la polyamine dans de l'eau contenant un acide organique ou minéral, par exemple l'acide sulfamique ou l'acide chlorhydrique.

La quantité d'acide à utiliser dépend de la solubilité de la polyamine et de la nature du sel à former. De manière générale, il convient d'obtenir une solution
15 contenant 1 à 10 équivalents molaires, de préférence de l'ordre de 1 équivalent molaire, de sel d'amide et 1 à 10 équivalents molaires, de préférence de l'ordre de 5 équivalents molaires, de polyamine.

Les solutions aqueuses de polyamine utiles dans le cadre de l'invention possèdent une teneur pondérale en matière sèche qui varie entre 10 et 50 %, de
20 préférence de l'ordre de 25 %, notamment 18 %.

La composition d'encollage est généralement obtenue en diluant ou en émulsionnant dans l'eau le polyacide carboxylique et la polyamine, éventuellement avec les additifs définis plus loin.

Selon un premier mode de réalisation, on forme l'encollage en mélangeant le
25 polyacide carboxylique en solution ou en dispersion aqueuse, de préférence à plus de 10 % en poids, et la polyamine en solution aqueuse, de préférence à plus de 10 % en poids, le cas échéant avec les additifs.

Selon un deuxième mode de réalisation, on réalise un pré-mélange en introduisant la polyamine directement dans la solution ou la dispersion aqueuse du
30 polyacide carboxylique, de préférence à plus de 10 % en poids, puis on ajoute ultérieurement les additifs éventuels.

Ce mode de réalisation permet d'éviter que le polyacide carboxylique réagisse avec la polyamine en formant des produits qui précipitent et rendent l'encollage inutilisable.

Le pré-mélange est généralement effectué dans un dispositif équipé d'un système de refroidissement permettant de contrôler la température du mélange à environ 75°C, de préférence de l'ordre de 70°C, afin d'éviter toute réaction incontrôlée entre le polyacide carboxylique et la polyamine (réaction fortement exothermique). Le pré-mélange est stable et peut être notamment stocké à 20°C pendant plusieurs jours avant d'être utilisé dans l'encollage.

Il peut s'avérer avantageux de soumettre le pré-mélange à un traitement thermique dans le but de faire réagir au moins partiellement le polyacide et la polyamine. Cette manière de procéder permet de raccourcir le temps de séjour et/ou d'abaisser la température dans l'étuve et par conséquent de diminuer le coût du produit final. Le traitement thermique est effectué à une température modérée, de l'ordre de 50 à 100°C, afin de pouvoir contrôler le degré d'avancement de la réaction, notamment pour éviter une augmentation importante de la viscosité empêchant l'application convenable du liant sur les fibres.

La composition d'encollage ainsi formée comprend généralement, exprimées en parties de matière sèche, de 20 à 80 parties en poids de polyacide carboxylique et de 80 à 20 parties en poids de polyamine.

D'une manière générale, la composition d'encollage comprend en outre les additifs suivants, pour 100 parties en poids de matière sèche de polyacide carboxylique et de polyamine :

- 0 à 20 parties d'une huile, de préférence 6 à 15 parties
- 0 à 2 parties d'un silane, de préférence de l'ordre de 0,4 partie
- 0 à 5 parties d'un catalyseur
- 0 à 20 parties d'un plastifiant

Le rôle bien connu des additifs précités est brièvement rappelé ici :

- l'eau a un rôle de lubrifiant, permet d'ajuster la viscosité aux conditions de pulvérisation, de refroidir les fibres et de limiter les phénomènes de pré-gélification,
- l'huile assure la lubrification des fibres, permet de réduire les poussières susceptibles d'être générées lors de la manipulation des produits finis

(nappes isolantes par exemple) et améliore la sensation au toucher. Elle est généralement inerte vis à vis des autres constituants et apte à être émulsionnée dans l'eau. Le plus souvent, il s'agit d'une huile constituée d'hydrocarbures extraits du pétrole,

- 5 - le silane assure la liaison entre la fibre minérale et le produit de réticulation du polyacide carboxylique et de la polyamine. Il permet de renforcer les propriétés mécaniques et améliore la résistance au vieillissement. Le silane est généralement un aminosilane, de préférence le γ -aminopropyltriéthoxysilane,
- 10 - le catalyseur permet d'accélérer la vitesse de réaction du polyacide carboxylique et de la polyamine et donc de réduire le temps de séjour de la nappe dans l'étuve. A titre d'exemple, on peut citer LiCl, LiOCOCH₃, CaCl₂, MgCl₂, ZnCl₂, ZnO et P(OCH₃)₃,
- 15 - le plastifiant permet de limiter les phénomènes de pré-gélification et d'atténuer la rigidité du produit final. A titre d'exemple, on peut citer les alcools, de préférence les polyols tels que le glycérol, et la triéthanolamine.

Les fibres minérales traitées avec la composition d'encollage selon l'invention sont nappées et liées entre elles sous l'action de la chaleur, à une température qui varie de 150 à 250°C, de préférence 180 à 220°C. Sous sa forme réticulée, le liant
20 est solide, infusible et insoluble dans l'eau, et il représente de l'ordre de 1 à 15 % du poids total des fibres. Les produits obtenus peuvent avoir un aspect variable, par exemple une nappe ou un voile de fibres.

Le voile de fibres minérales, notamment de fibres de verre, possède généralement un grammage compris entre 10 et 300 m²/g, et de préférence il
25 comprend au moins 1 %, voire 2 % et même plus de 4 % en poids d'encollage. Bien que pouvant être utilisé seul, le voile est particulièrement destiné à revêtir au moins une face extérieure d'une nappe isolante telle que décrite plus haut.

Les produits obtenus dans le cadre de la présente invention sont notamment destinés à former des isolants thermiques et acoustiques, en particulier pour le
30 bâtiment et les fours ménagers. Ils peuvent également servir de substrats pour la culture hors-sol.

Les exemples suivants, non limitatifs, permettent d'illustrer l'invention.

Dans ces exemples :

- la mesure de la réactivité de l'encollage et les propriétés du liant, après réticulation, sont effectuées par la méthode appelée Dynamic Mechanical Analysis (DMA) qui permet de caractériser le comportement viscoélastique d'un matériau polymérique.

5 Il est procédé comme suit : un échantillon de papier Whatmann imprégné de la solution d'encollage est fixé horizontalement entre deux mors fixes et un élément oscillant appliqué sur la face supérieure de l'échantillon, muni d'un dispositif de mesure de la contrainte en fonction de la déformation appliquée, permet de calculer le module d'élasticité E. L'échantillon est chauffé à une température variant de 20 à
10 300 °C à la vitesse de 5°C/min. A partir des mesures, on établit la courbe de variation du module d'élasticité E (en MPa) en fonction de la température (en °C) dont l'allure générale est donnée dans la Figure 1. On détermine sur la courbe la température de début de pré-gélification (T_{PG}), la température de début de réticulation (T_R), la pente correspondant à la vitesse de réticulation V (en MPa/min),
15 la variation maximale du module d'élasticité ΔE_{max} (en MPa) et le module d'élasticité pour une température de 220°C (E_{220}). On calcule aussi l'aire sous la courbe pour les températures entre T_R et 220°C selon la formule suivante :

$$A = (E_{220} - E_{TR}) \times V$$

dans laquelle E_{220} et V ont la signification donnée précédemment et E_{TR}
20 représente le module E à la température T_R . Dans le tableau 1 figure le rapport de l'aire A pour chaque exemple à l'aire de l'exemple 8 choisi comme référence (A_{ref}).

- l'émission de formaldéhyde est mesurée en disposant environ 3 à 4 g de la solution d'encollage à tester (à environ 30 % d'extrait sec) dans une étuve à 180°C pendant 1 heure sous un balayage d'air (1 l/min). Les vapeurs qui se dégagent de
25 l'étuve sont dirigées vers 2 barboteurs en série contenant de l'eau. Le formaldéhyde piégé est dosé par spectrophotométrie et sa teneur est donnée en mg/g de liant réticulé.

EXEMPLE 1

Dans un ballon bicol contenant 15,53 g d'eau, chauffé à 90°C et surmonté d'un
30 réfrigérant à bulles, on introduit 5 g d'acide sulfamique. Lorsque la dissolution de l'acide est complète, on porte la température à 60°C pendant 15 minutes puis on ajoute 7,66 ml de triéthylènetétramine (TETA). Après 15 minutes, on laisse refroidir le mélange et on ajoute à nouveau 38,32 ml de TETA. La solution obtenue contient 1

équivalent de TETA salifiée et 5 équivalents de TETA. Le taux de matières sèches est égal à 76,4%.

Dans un récipient, on verse 5 g d'une solution d'acide butan-1,2,3,4-tétraoïque (BTCA) à 20 % en poids dans l'eau et 0,37 ml de la solution de TETA précitée. Le
5 mélange est agité pendant 15 minutes environ.

On obtient une solution limpide contenant 23,9 % en poids de matières sèches. Le rapport pondéral polyacide carboxylique/polyamine est égal à 81/19.

Les mesures relatives à la réactivité de la solution obtenue et aux propriétés mécaniques du liant sont données dans le Tableau 1.

10 **EXEMPLE 2**

Dans un ballon bicol contenant 15,53 g d'eau, chauffé à 90°C et surmonté d'un réfrigérant à bulles, on introduit 5 g d'acide sulfamique. Lorsque la dissolution de l'acide est complète, on porte la température à 60°C pendant 15 minutes puis on ajoute 9,79 ml de tétraéthylènepentamine (TEPA). Après 15 minutes, on laisse
15 refroidir le mélange et on ajoute à nouveau 48,96 ml de TEPA. La solution obtenue contient 1 équivalent de TEPA salifiée et 5 équivalents de TETA. Le taux de matières sèches est égal à 80,3%.

Dans un récipient, on verse 5 g d'une solution d'acide butan-1,2,3,4-tétraoïque (BTCA) à 20 % en poids dans l'eau et 1,46 ml de la solution de TEPA précitée. Le
20 mélange est agité pendant 15 minutes environ.

On obtient une solution limpide contenant 25 % en poids de matières sèches. Le rapport pondéral polyacide carboxylique/polyamine est égal à 44/56.

Les mesures relatives à la réactivité de la solution obtenue et aux propriétés mécaniques du liant sont données dans le Tableau 1.

25 **EXEMPLE 3**

Dans un récipient, on verse 8 g d'une solution d'acide tartrique à 30 % en poids dans l'eau et 2 g d'une solution de tétraéthylènepentamine (TEPA) à 30 % en poids dans l'eau. Le mélange est agité pendant 15 minutes environ.

On obtient une solution limpide, de couleur jaune à orange pâle, contenant 30
30 % en poids de matières sèches. Le rapport pondéral polyacide carboxylique/polyamine est égal à 80/20.

Les mesures relatives à la réactivité et aux propriétés mécaniques sont données dans le Tableau 1.

Les mesures relatives à la réactivité de la solution obtenue et aux propriétés mécaniques du liant sont données dans le Tableau 1.

EXEMPLE 4

Dans un récipient, on verse 5,5 g d'une solution de poly(acide acrylique) (poids
5 moléculaire 1500 g/mol) à 30 % en poids dans l'eau et 4,5 g d'une solution de
tétraéthylènepentamine (TEPA) à 30 % en poids dans l'eau. Le mélange est agité
pendant 15 minutes environ.

On obtient une solution limpide contenant 30 % en poids de matières sèches.
Le rapport pondéral polyacide carboxylique/polyamine est égal à 55/45.

10 Les mesures relatives à la réactivité de la solution obtenue et aux propriétés
mécaniques du liant sont données dans le Tableau 1.

EXEMPLE 5

Dans un récipient, on verse 3,9 g d'une solution de résine poly(acide acrylique)
(Acusol 440® ; commercialisé par ROHM et HAAS ; poids moléculaire 3700 g/mol) à
15 30 % en poids dans l'eau et 6,1 g d'une solution de tétraéthylènepentamine (TEPA) à
30 % en poids dans l'eau. Le mélange est agité pendant 15 minutes environ.

On obtient une solution limpide contenant 30 % en poids de matières sèches.
Le rapport pondéral polyacide carboxylique/polyamine est égal à 39/61.

Les mesures relatives à la réactivité de la solution obtenue et aux propriétés
20 mécaniques du liant sont données dans le Tableau 1.

EXEMPLE 6

On prépare différentes compositions d'encollage comprenant des teneurs
variables en copolymère acide acrylique-acide maléique (Sokolan® 12S ; BASF) et
en tétraéthylènepentamine (TEPA) comme indiqué dans le Tableau 1. Le cas
25 échéant, la composition d'encollage comprend 5 à 10 parties de glycérol pour 100
parties de matières sèches (calculé sur la base du copolymère et de la TEPA). Les
mesures relatives à la réactivité des différents encollages et aux propriétés
mécaniques des liants sont données dans le Tableau 1.

EXEMPLE 7 (COMPARATIF)

30 On utilise une solution d'encollage comprenant 10 % en poids de résine
phénolique conventionnelle obtenue selon l'exemple 1 de EP-A- 0 148 050. La résine
est obtenue en condensant du phénol et du formaldéhyde dans un rapport molaire

formaldéhyde/phénol égal à 3,5 en présence de NaOH, en ajoutant de l'urée dans la phase de refroidissement et en neutralisant la résine par de l'acide sulfurique.

Les mesures relatives à la réactivité de l'encollage obtenu et aux propriétés mécaniques du liant sont données dans le Tableau 1.

5 **EXEMPLE 8 (COMPARATIF)**

On utilise une solution de résine polyester obtenue par réaction de polyacide acrylique (poids moléculaire environ 60000) et de triéthanolamine (HF05; commercialisée par ROHM et HAAS).

10 Les mesures relatives à la réactivité de la solution et aux propriétés mécaniques du liant sont données dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

PRE-GELIFICATION						RETICULATION						
Ex.	Polyacide	Polyamine	% massique (poids sec)	Glycérol	pH	T _{PG} (°C)	ΔE _{max} (MPa)	T _R (°C)	V (MPa/°C)	E ₂₂₀ (MPa)	A/Aref	Formaldéhyde
1	BTCA	TETA	81/19	0	5	80	1100	168	31	1100	1,8	-
2	BTCA	TEPA	44/56	0	-	80	1800	170	24	1800	1,4	-
3	Ac. tartrique	TEPA	80/20	0	-	90	186	195	130	3500	3,7	-
4	Poly(acide acrylique)	TEPA	55/45	0	-	80	500	190	186	4000	6,4	-
5	Poly(acide acrylique)	TEPA	39/61	0	10,8	90	500	203	80	3000	1,6	-
6	Copolymère Ac. Acrylique- Ac. Maléique	TEPA	36/64	0	10,0	100	200	176	41	2500	2	-
				5	10,1	P	< 100	171	49	2300	2,7	-
				10	10,2	A	-	171	49	2200	2,7	-
				0	10,1	100	200	174	58	2000	3,0	-
				0	9,8	90	500	170	67	2000	3,8	0,06
				5	9,9	P	200	178	124	4000	6,0	-
				0	-	90	900	181	112	4000	5,0	0,04
7	-	-	-	-	9,2	90	150	186	131	2000	5,1	-
7	-	-	-	-	-	-	75	100	157	80	5,8	0,5
8	Poly(acide Acrylique)	-	-	-	3,9	100	570	195	35	1600	1	0,05

P : progressive

A : aucune

Les résultats obtenus avec les compositions d'encollage selon l'invention se distinguent nettement des encollages connus à base de résine phénolique (exemple 7) et de résine polyester (exemple 8).

En effet, les encollages selon l'exemple 6 émettent une quantité de
5 formaldéhyde nettement plus faible (environ 10 fois moins) que la résine phénolique classique de l'exemple 7, et du même ordre de grandeur que la résine polyester de l'exemple 8.

Les encollages selon l'invention présentent une température de début de
réticulation T_R supérieure à l'encollage phénolique de l'exemple 7 et pour la
10 majorité d'entre eux inférieure aussi à l'encollage polyester de l'exemple 8.

Le rapport A/A_{ref} toujours supérieur à 1 montre que par rapport à la résine polyester de référence, les encollages de l'invention ont de meilleures performances en termes de réticulation. Les encollages des exemples 3 à 5 qui ont une température T_R du même ordre ou plus élevée que celle de l'encollage de
15 référence ont cependant une vitesse de réticulation plus importante ce qui est avantageux car il cela permet de pouvoir diminuer le temps de séjour des fibres dans l'étuve de réticulation. Pour les encollages dont la réticulation démarre à une température plus faible présentent quant à eux un module final E_{220} plus élevé et donc d'avoir de meilleures propriétés mécaniques sans augmentation de coût.

20 Les encollages selon les exemples 4 et 6 sont particulièrement intéressants car ils permettent d'atteindre rapidement des valeurs de module E_{220} égales à plus du double de celles des encollages connus.

L'ajout de glycérol dans l'encollage permet d'ajuster les conditions de mise en œuvre en particulier en atténuant voire empêchant les phénomènes de pré-
25 gélification.

REVENDEICATIONS

1. Composition d'encollage pour la fabrication d'un produit d'isolation thermique et/ou acoustique à base de fibres minérales, notamment de verre ou de roche, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polyacide carboxylique et au moins une polyamine.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyacide carboxylique a une fonctionnalité, exprimée par le nombre de groupes carboxyliques susceptibles de réagir avec la polyamine, égale ou supérieure à 2, de préférence inférieure à 5000, avantageusement inférieure à 2000, voire inférieure à 500.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polyacide carboxylique a une masse moléculaire variant de 50 à 10^5 g/mol, de préférence inférieure à 10^4 g/mol.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyacide carboxylique est choisi parmi les acides carboxyliques de fonctionnalité égale à 2 tels que l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide tartrique, l'acide phtalique et l'acide tétrahydrophtalique, de fonctionnalité égale à 3 tels que l'acide citrique et l'acide triméllitique, et de fonctionnalité égale à 4 tels que l'acide butan-1,2,3,4-tétraoïque (BTCA).

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le l'acide carboxylique est l'acide citrique, l'acide tartrique ou l'acide butan-1,2,3,4-tétraoïque (BTCA),

6. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le polyacide carboxylique est choisi parmi les oligomères et les polymères obtenus par homopolymérisation d'acides insaturés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide isocrotonique, l'acide maléique, l'acide cinnamique, l'acide 2-méthylmaléique, l'acide itaconique, l'acide 2-méthylitaconique et l'acide α,β -méthylèneglutarique, et par copolymérisation d'un ou plusieurs de ces monomères et d'un ou plusieurs autres monomères insaturés, hydrophile(s) et/ou hydrophobe(s), sélectionné(s) parmi les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, le styrène et ses dérivés, et les macromonomères présentant une insaturation terminale.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le polyacide carboxylique est choisi parmi les polyacryliques tels que les poly(acide acrylique), les copolymères d'éthylène et d'acide acrylique et les copolymères d'acide acrylique et d'acide maléique.

5 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la polyamine a une fonctionnalité, exprimée par le nombre de fonctions amines, égale ou supérieure à 2, de préférence inférieure à 200.

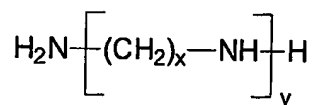
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que les fonctions amines sont des fonctions amines primaires et/ou secondaires.

10 10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la polyamine est choisie parmi les polyamines aliphatiques à chaîne linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, notamment N et/ou O, et aromatiques.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce
15 que la polyamine a une masse moléculaire inférieure à 1000 g/mol, de préférence inférieure à 500 g/mol.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la polyamine est choisie parmi :

- les composés de formule



20

dans laquelle

x varie de 2 à 10, de préférence 2 à 4

y varie de 1 à 10

- les polyéthylèneimines, les poly(aminostyrène) et les produits de
25 dégradation de la chitine en milieu basique (chitosanes).

13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend, exprimées en parties de matière sèche, de 20 à 80 parties en poids de polyacide carboxylique et de 80 à 20 parties en poids de polyamine.

14. Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce
30 qu'elle comprend en outre, pour 100 parties en poids de matière sèche de polyacide carboxylique et de polyamine :

- 0 à 20 parties d'une huile, de préférence 6 à 15 parties
- 0 à 2 parties d'un silane, de préférence de l'ordre de 0,4 partie
- 0 à 5 parties d'un catalyseur
- 0 à 20 parties d'un plastifiant.

5 15. Procédé de préparation de la composition d'encollage selon l'une des revendications 1 à 14, qui consiste à diluer ou à émulsionner dans l'eau le polyacide carboxylique et la polyamine, éventuellement avec les additifs.

10 16. Procédé selon la revendication 15, qui consiste à mélanger le polyacide carboxylique en solution ou en dispersion aqueuse, de préférence à plus de 10 % en poids, et la polyamine en solution aqueuse, de préférence à plus de 10 % en poids, le cas échéant avec les additifs.

15 17. Procédé selon la revendication 15, qui consiste à réaliser un pré-mélange en introduisant la polyamine directement dans la solution ou la dispersion aqueuse de polyacide carboxylique, de préférence à plus de 10 % en poids, et à ajouter ultérieurement les additifs éventuels.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le pré-mélange est soumis à un traitement thermique visant à réaliser une pré-réaction partielle du polyacide carboxylique et de la polyamine, notamment à une température de l'ordre de 50 à 100°C.

20 19. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 14 ou du procédé selon l'une des revendications 15 à 18 pour l'encollage de fibres minérales, notamment de verre ou de roche.

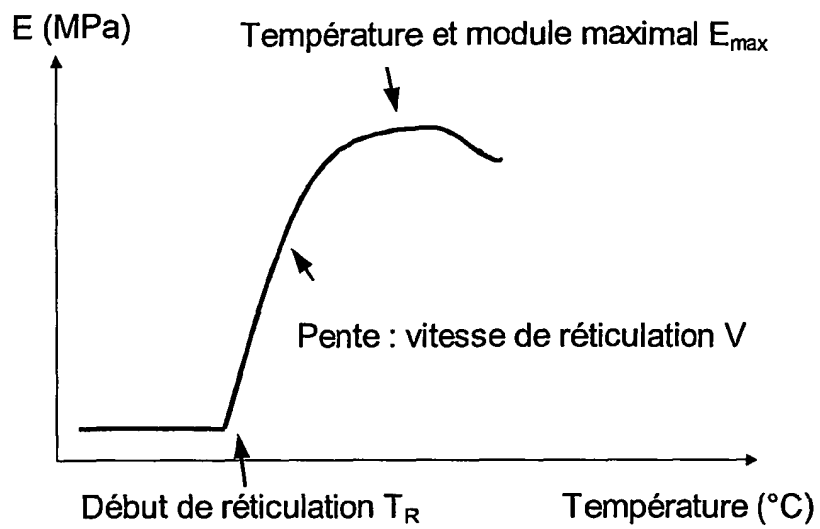
20. Fibres minérales liées entre elles grâce à la composition d'encollage selon l'une des revendications 1 à 14.

25 21. Fibres minérales selon la revendication 20, caractérisées en ce qu'elles sont constituées de verre ou d'une roche.

22. Produit d'isolation thermique et/ou acoustique constitué essentiellement de fibres minérales selon l'une des revendications 20 ou 21.

30 23. Voile de fibres minérales, notamment de fibres de verre, caractérisé en ce qu'il comprend des fibres selon la revendication 19 et qu'il possède un grammage compris entre 10 et 300 g/m².

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR2004/000941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D04H1/42 D04H1/58 C09J177/06 C08K7/14 E04B1/74
C03C27/10 C09J177/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D04H C09J C08K E04B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 246 (C-251), 10 November 1984 (1984-11-10) & JP 59 126484 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KK), 21 July 1984 (1984-07-21) abstract	1, 12-14
X	US 2 908 584 A (AELONY DAVID) 13 October 1959 (1959-10-13) column 1, line 62 - line 63; claims 1,4-6 column 2, line 3 - line 14 column 3, line 44 - line 46	1-6, 8-11, 13-19
X	US 5 690 856 A (MILLEVILLE ET AL) 25 November 1997 (1997-11-25) claim 1	1, 14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 2005

Date of mailing of the international search report

27/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000941

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59126484	A	21-07-1984	JP 1805839 C JP 5018877 B	26-11-1993 15-03-1993
US 2908584	A	13-10-1959	US 2955951 A	11-10-1960
US 5690856	A	25-11-1997	BR 9607662 A CA 2214785 A1 CN 1181068 A ,C WO 9627586 A1 EP 0813522 A1 JP 11501624 T NO 974104 A TW 382026 B	16-06-1998 12-09-1996 06-05-1998 12-09-1996 29-12-1997 09-02-1999 04-11-1997 11-02-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/000941

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 D04H1/42 D04H1/58 C09J177/06 C08K7/14 E04B1/74 C03C27/10 C09J177/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 D04H C09J C08K E04B C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 246 (C-251), 10 novembre 1984 (1984-11-10) & JP 59 126484 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KK), 21 juillet 1984 (1984-07-21) abrégé	1, 12-14
X	US 2 908 584 A (AELONY DAVID) 13 octobre 1959 (1959-10-13) colonne 1, ligne 62 - ligne 63; revendications 1, 4-6 colonne 2, ligne 3 - ligne 14 colonne 3, ligne 44 - ligne 46	1-6, 8-11, 13-19
X	US 5 690 856 A (MILLEVILLE ET AL) 25 novembre 1997 (1997-11-25) revendication 1	1, 14
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">5 avril 2005</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27/04/2005</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Glanddier, A</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/000941

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 59126484	A	21-07-1984	JP 1805839 C	26-11-1993
			JP 5018877 B	15-03-1993
US 2908584	A	13-10-1959	US 2955951 A	11-10-1960
US 5690856	A	25-11-1997	BR 9607662 A	16-06-1998
			CA 2214785 A1	12-09-1996
			CN 1181068 A , C	06-05-1998
			WO 9627586 A1	12-09-1996
			EP 0813522 A1	29-12-1997
			JP 11501624 T	09-02-1999
			NO 974104 A	04-11-1997
			TW 382026 B	11-02-2000